

PAT-NO: JP407070761A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07070761 A
TITLE: SURFACE TREATING METHOD OF ALUMINUM AND ALLOY
THEREOF BY DISCHARGE IN LIQUID
PUBN-DATE: March 14, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SAITO, NAGAO	
MORI, NAOTAKE	
TSUNEKAWA, YOSHIKI	
OKUMIYA, MASAHIRO	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
RES DEV CORP OF JAPAN	N/A

APPL-NO: JP05238841
APPL-DATE: August 31, 1993

INT-CL (IPC): C23C026/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To efficiently form the surface cured layer high in hardness especially, excellent in wear resistance and favorable in adhesion and dimensional precision on the surface of Al and its alloy.

CONSTITUTION: The molding body obtained by adding the binding metal of Al powder, Sn powder or Zn powder to the element powder or the powdery mixture of more than two kinds of the metal easy to be carbonized such as Ti, Zr, V, Ta, Cr, Mo, W, Mn, or Nb and by being subjected to a compression molding in a desired shape is used as the electrode for an electric discharge machining. The surface layer mixing above metal and its carbide is formed on the surface of the material to be treated by subjecting Al and its alloy being the material to be treated to the electric discharge machining using as the other electrode in the working liq. in which carbon is formed by decomposition by discharge.

COPYRIGHT: (C) 1995, JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-70761

(43)公開日 平成7年(1995)3月14日

(51)Int.Cl.⁶
C 2 3 C 26/00

識別記号
D

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平5-238841

(22)出願日 平成5年(1993)8月31日

(71)出願人 390014535

新技術事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72)発明者 齋藤長男

愛知県春日井市岩成台9丁目12番地の12

(72)発明者 毛利尚武

愛知県名古屋市天白区八事石坂661-51

(72)発明者 恒川好樹

愛知県岡崎市竜美南2丁目5番地の8

(72)発明者 奥宮正洋

愛知県名古屋市天白区天白町大字島田字黒石3837番地の3

(74)代理人 弁理士 中村 尚

(54)【発明の名称】 アルミニウム及びその合金の液中放電による表面処理方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】アルミニウム及びその合金の表面に、特に高硬度で耐摩耗性に優れ、また密着性及び寸法精度の良い表面硬化層を効率的に形成する。

【構成】Ti, Zr, V, Ta, Cr, Mo, W, Mn、またはNbのような炭化しやすい金属の単体粉末又は2種以上の混合粉末に、Al粉末、Sn粉末又はZn粉末の結合金属を加えて所望の形状に圧縮成形したものを放電加工用の電極とし、放電によって炭素を分解生成する加工液中において、被処理材量であるAl及びその合金を他方の電極として放電加工することにより、上記金属とその炭化物とを混合した表面層を被処理材料表面に形成する、Al及びその合金の液中放電による表面処理方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭化しやすい金属の単体粉末又は2種以上の混合粉末に結合金属を加えて所望の形状に圧縮成形したものを放電加工用の電極とし、放電によって炭素を分解生成する加工液中において、被処理材料であるアルミニウム及びその合金を他方の電極として放電加工することにより、上記金属とその炭化物とを混合した表面層を被処理材料表面に形成することを特徴とするアルミニウム及びその合金の液中放電による表面処理方法。

【請求項2】 炭化しやすい金属が、Ti、Zr、V、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Nbである請求項1に記載の方法。

【請求項3】 放電加工用電極中にNb量を1～10wt%含有させる請求項2に記載の方法。

【請求項4】 結合金属として、アルミニウム粉末、錫粉末、亜鉛粉末の1種以上を加える請求項1に記載の方法。

【請求項5】 加工液が石油又は炭素化合物を含む液体である請求項1に記載の方法。

【請求項6】 請求項1に記載の放電加工を一次処理とし、この一次処理を行った後、比較的消耗の少ない材料からなる電極を用いて、放電加工(二次処理)を行うことにより、一次処理で形成された表面層を再溶解させて緻密な表面層を形成すると共に寸法精度を高めることを特徴とするアルミニウム及びその合金の液中放電による表面処理方法。

【請求項7】 比較的消耗の少ない材料がCu、グラフアイト、タングステンである請求項6に記載の方法。

【請求項8】 厚み又は形状を測定することによって表面層の寸法を修正しつつ放電加工(二次処理)を行う請求項6に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はアルミニウム及びその合金の液中放電による表面硬化方法に関し、特に、航空機、自動車等において燃料費の改善等のためのアルミ化による軽量化に対し、金型、エンジン用部品等の耐摩耗性を要する個所に十分な硬さ(Hv300～1500)と共により高い形状精度を与えることができる。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】アルミニウム及びその合金に耐摩耗性を付与する場合、従来はAl-Si合金に代表される高硬度(Hv200)を持つAl合金が適用されてきたが、機械加工性が悪く、また硬度も不充分であった。

【0003】更に、次に示すような硬化処理も行われているが、それぞれ一長一短がある。

(1) 硬質アルマイト：厚さ1μm以下、硬さHv450以下

(2) イオン窒化：厚さ数μm/5hr、硬さHv2000

(3) イオンビームミキシング：厚さ18～36μm/hr、硬さHv1000以下

(4) 熱CVD(WC)：厚さ620μm/hr、硬さHv2000

〃 (W)：厚さ620μm/hr、硬さHv50～600

但し、処理温度Tp=600℃

(5) めっき：Ni-Pめっき、Cuめっき等を行った後、加熱によって拡散を行う。めっき時間は数時間、加熱温度は400～600℃のものが多い。厚さは数μm～60μm、硬さはHv450～800である。

(6) 溶射(Mo、TiN/Ti)：厚さ300μm、硬さHv500～600

【0004】以上の表面皮膜のうち、溶射は成膜速度は速いが、密着性が悪く、形状精度を得るためには再加工を必要とする。(1)～(5)の場合は密着性は良いが、成膜速度が遅く、処理設備としても真空槽、電解槽等を必要とする。また高温処理を要するものは形状精度が悪い。

【0005】その他に、アーク溶融、プラズマ溶融、電子ビームアロイング、レーザアロイング等による合金化法があるが、密着性が良く、短時間で処理できる長所を持っているものの、マクロな偏析による組織の欠陥、気孔の発生、表面の再加工の必要などの欠点がある。また一般にこれらの機械加工特性は悪い。

【0006】以上のような従来技術は、アルミニウム及びその合金の表面硬化技術として多くの欠点を持っている。すなわち、次のような複数の条件を満足し、しかも経済的に成り立ち、更に作業環境を清潔に保つことが困難である。また高い寸法精度で硬化する領域を限定することが困難である。

①成膜速度を大きくする。

②密着性が良い。

③数10μmの厚膜が形成できる。

④必要にして充分な硬度を制御できる。

⑤母材に熱影響による寸法変化等を与えない。

⑥表面層にクラック等を生じない。

⑦作業性が良い(真空槽を必要としない、特別な防塵装置を必要としない、自動化が容易)。

【0007】本発明は、上記従来技術の欠点を解消して、アルミニウム及びその合金の表面に、特に高硬度で耐摩耗性に優れ、また密着性及び寸法精度の良い表面硬化層を効率的に形成することができる表面処理方法を提供することを目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記課題を解決するために鋭意実験研究を重ねた結果、液中におけるパルス放電技術を適用することにより可能であることを見出した。

【0009】すなわち、本発明は、炭化しやすい金属の

単体粉末又は2種以上の混合粉末に結合金属を加えて所望の形状に圧縮成形したものを放電加工用の電極とし、放電によって炭素を分解生成する加工液中において、被処理材料であるアルミニウム及びその合金を他方の電極として放電加工することにより、上記金属とその炭化物とを混合した表面層を被処理材料表面に形成することを特徴とするアルミニウム及びその合金の液中放電による表面処理方法を要旨としている。

【0010】また、他の本発明は、上記の放電加工を一次処理とし、この一次処理を行った後、比較的消耗の少ない材料からなる電極を用いて、放電加工(二次処理)を行うことにより、一次処理で形成された表面層を再溶融させて緻密な表面層を形成すると共に寸法精度を高めることを特徴とするアルミニウム及びその合金の液中放電による表面処理方法を要旨としている。

【0011】

【作用】以下に本発明を更に詳述する。

【0012】本発明に用いる加工用電極には、炭化しやすい金属の単体粉末又は2種以上の混合粉末に結合金属を加えて所望の形状に圧縮成形したものをを用いる。炭化しやすい金属としては、Ti、Zr、V、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Nb又はこれらの元素を含む合金が挙げられる。特にNbを1~10wt%含む電極を用いると表面層の靱性を高めることができる。

【0013】結合金属として、上記金属の粉末を成形する際にバインダーの作用を有する金属であれば良く、例えば、アルミニウム粉末、錫粉末、亜鉛粉末の1種以上を加える。

【0014】他方の電極には被処理材料であるアルミニウム又は種々のアルミニウム合金が用いられる。被処理材料は通常の放電加工によって予め所望の加工形状を作っておくのが望ましい。

【0015】放電加工液としては、放電によって炭素を分解生成する液体を用いる。例えば、石油、灯油、又は炭素化合物を含む液体などが挙げられる。このような加工液は、放電によって分解して炭素を生成し、上記の炭化しやすい金属と反応して炭化物を形成することにより、被処理材料の表面に炭化物と上記金属とが混合した表面層を形成する。なお、表面層中の炭化物の混合割合は、放電電気条件(電流値、パルス幅、デューティファクタなど)及び加工液の吐出流量を変えることにより制御できる。

【0016】放電加工条件は、表面層中の炭化物の混合割合のほか、成膜厚み等々を考慮して適宜決めれば良い。

【0017】更に、本発明においては、上述の放電加工を一次処理とし、この一次処理を行って得られた表面層につき、二次処理として比較的消耗の少ない材料からなる電極を用いた放電加工を行うことにより、一次処理で形成された表面層を再溶融させて緻密な表面層を形成す

ることができ、また寸法精度を高めることができる。

【0018】二次処理の放電加工に際しては、一次処理用の電極に変えて、Cu、グラファイト、タングステンなどの比較的消耗の少ない材料からなる電極を用いる。この電極の形状は、目標寸法に到達するための修正加工を可能とする所望の形状を有する電極が望ましい。そのためには、一次処理に先立って通常の放電加工により形状加工する際の電極(消耗しにくい電極)を二次処理用電極として使用してもよい。

【0019】目標寸法に到達するための修正加工のためには、厚み又は形状を測定することによって表面層の寸法を修正しつつ放電処理を行う。

【0020】次に本発明の実施例を示す。

【0021】

【実施例1】本例は図1及び図2に示す装置を用いて一次処理(放電加工)を行った例である。図中、1は圧粉体で構成された加工用電極で、銅などの金属棒5の先端に導電性接着剤4を用いて接着されている。電極1は放電加工電源10に接続され(陽極、陰極の転極可能)、加工液3を収納した加工槽3'の中に浸漬されている。

【0022】加工用電極1は、サーボ装置6により昇降可能で、放電極間の距離を調整することができる。15はZ軸スケールで、16は主軸側の進捗位置を示す指針であり、この信号は放電電気条件のプログラム装置13に入力される。11は放電電流検出用のカーレントトランス、12は放電電流電圧観測用のシンクロスコープである。14は加工液吐出量のプログラム装置で、タンク7'内の加工液7を送給する加工液送給ポンプ8をコントロールする。9は加工液の噴流を発生させるエゼクターである。

【0023】18は母材(Al又はその合金)の被処理材料で、放電加工電源10に接続されている。2は被処理材料表面である。母材18の裏面には表面層の厚さを直接的に測定するための超音波厚み計17が設けられ、その信号は放電電気条件のプログラム装置13に入力される。

【0024】まず、被処理材料にはアルミニウム合金ADC12(Si11.2%、Cu2.74%を含む)の平板(厚さ2.5mm)を用いた。電極材料には、炭化しやすい金属であるTi粉末に結合金属としてのAl粉末をTi:Al=36:64(wt%)の割合で混合した混合粉末(粉末粒度44μm以下)を圧縮成形(成形圧力Pe:24.5~441MPa)した圧粉体電極を用いた。放電加工液及び放電電気条件は以下のとおりである。

【0025】〈放電加工液〉

加工液: 灯油、噴流圧力Pi: 0~78KPa

〈放電電気条件〉

パルス幅(一発の放電電流の流れている時間)τp: 32~512μs

放電電流値(電流の最大値)Ip: 5~24A

5

有効パルス R_p (デューティファクタ D) $=\tau_p/(\tau_p+\tau_r)=0.8\sim68\%$

(ここで τ_r : 休止時間)

【0026】上記条件で放電加工(一次処理)を行い、母材表面に表面層を形成した。この表面層は、図3のX線回折図形より、TiC、TiAl、Al、TiAl₃からなる表面層であることが確認された。同図の表面層が得られたときの放電処理条件は、パルス幅 $\tau_p=512\mu s$ 、放電電流値 $I_p=20A$ 、 $R_p=D=33\%$ ($\tau_r:1040\mu s$)、 $P_e:441MPa$ 、加工液噴流圧力 $P_i=9.8KPa$ である。

【0027】図4に、パルス幅 τ_p と表面層の厚さ h 及び表面層中の炭化物TiCの体積率との関係を調べた結果を示す。加工時間は3分間と一定であるが、パルス幅 τ_p の増加と共に表面層の厚さ h 及び表面層中の炭化物TiCの体積率が増加していることがわかる。加工時間が2分程度で厚さ $50\mu m$ 程度に達し、高成膜速度である。

【0028】図5に、表面層中の炭化物TiCの体積率に及ぼす加工時間 t_w 及びTi粒度の影響を調べた結果を示す。加工時間が150秒程度でTiCの体積率は50%を超え、加工時間が長くなると共にTiCの体積率の増大する傾向が見られる。またTi粒度が小さいほど短時間にTiCの体積率が増加している。

【0029】図6に、放電処理を連続的に行った場合と断続的に行った場合の表面層中のTiCの体積率を加工液の噴流圧力 P_i の大小による関係を調べた結果を示す。TiCの体積率は連続的に行った方が断続的に行った場合よりも大きく、また加工液の噴流圧力 P_i が小さい方がTiCの体積率が多い。これは放電によって生成された炭素を排除した方が体積率を小さくすることを示している。

【0030】図7に、表面層厚さ h に対する加工液の噴流圧力 P_i の及ぼす影響を調べた結果を示す。噴流圧力 P_i が大きいほど表面層厚さ h が小さくなる。

【0031】図8に、表面層断面の元素分布を調べた結果を示す。表面層中で傾斜的に組成化しており、表面層の最外面はTi成分、C成分が多く、母材を構成するAl、Siの成分は少ない。したがって、最外面はTiCの体積率が高いことを示している。このことは、図9に表面層の硬度分布を示すように、最外面の硬度が高く、母材表面に近づくに従って母材成分が増加し、硬度が低下することを意味すると共に、表面処理された物体が使用温度の高下によっても、表面組成と内部構造とに対し緩衝的に作用するため、クラック等の発生を予防するような表面構造を与えることができる。

【0032】

【実施例2】本例は、実施例1の各種の実験に基づいて、表面層として最外面の硬度が高く(TiCの濃度が高く)、母材に接する最内面ではTiCの濃度が低くなるよ

6

うな分布の表面層を形成する例である。

【0033】放電処理の初期はTiC濃度を小さくしたので、パルス幅 τ_p を $20\mu s$ 程度と狭く選び、また加工液流も強く噴射するようにプログラムする。時間の経過と共にパルス幅 τ_p を $\tau_p=100\mu s$ 、 $\tau_p=500\mu s$ と大きく設定すれば、TiC濃度の異なる3つの層を表面層として形成することができる。

【0034】その際、どの段階で各プログラムを切り替えるかについては、表面層の厚さを直接的に測定する超音波厚み計17を使用して監視すればよい。それ以外の場合には、圧粉体電極が消耗を多くするべく作成されていることから、Z軸スケール15に対する主軸側の進度16をそのまま加工進度とすることができないので、予備の実験で被処理材料への付着厚さ H と電極の消耗長さ L の比率(付着率 ϵ)を圧粉体電極の材料毎に調べておき、次式から付着厚さ H を用いる。すなわち、 $H=L-S$ (ここで S は主軸の進度)であるから、 $H=S/(1/\epsilon-1)$ で計算される。 $\epsilon=0.1$ 程度とすれば、 $H=S/9$ となり、主軸の進度 S で付着厚さ H がわかる。

【0035】

【実施例3】本例は、靱性を持った表面層を形成する例である。実験には、圧粉体電極として、実施例1と同じTi:Al=36:64(wt%)の割合で混合した電極と、Ti:Al:Nb=32:58:10(wt%)の割合で混合した電極とを使用し、 $P_e:441MPa$ 、放電電流値(電流の最大値) $I_p=20A$ 、パルス幅 $\tau_p=200\mu s$ 、有効パルス $R_p=0.33\%$ の条件で、加工液噴流圧力 $P_i=9.8KPa$ として放電処理を行った。その結果、厚さが約 $100\mu m$ の表面層が得られた。折り曲げ試験を行ったところ、(Ti+Al)圧粉体電極の場合には 90° の曲げでクラックを生じたが、(Ti+Al+Nb)圧粉体電極の場合には 90° の曲げでクラックを生じなかった。

【0036】

【実施例4】本例は一次処理の放電処理を行った後、二次処理の放電加工を行う例である。実施例1に示した(Ti+Al)圧粉体電極による一次処理で得られた表面層に対し、被処理材の加工物形状にほぼ対応する形状を持ち且つ比較的消耗の少ない材料からなる電極を用いて放電処理(二次処理)を行う。

【0037】図10に二次処理用の装置を示す。図1に示した一次処理用の装置に付加的に電極交換機構19、母材移動機構20が設けられている。通常の放電加工により形状加工した際に用いた電極を、一次処理後に一次処理用電極と交換して、二次処理用電極として使用する。加工条件は電極低消耗電気条件を使用すれば、加工機主軸(サーボ機構6)の進度をもって加工進度として差し支えない。

【0038】皮膜層の厚さを正確に計測して二次処理により修正加工するには、次のような工程で行う。

【0039】始めに、被処理材料の形状加工を通常の放電加工により行った後、加工電極を交換機構に格納すると共に測定用の工具を交換機構より取付け、被処理材料の上面を基準として加工深さを計測し、これを記憶装置に記憶しておく(深さD)。

【0040】次に一次処理を行い、二次処理の切り替えに当たっては、まず表面層厚さHを定めたならば、先に記憶装置に記憶した数値より表面層厚さを差し引き、主軸の進入深さM($M=D-H$)を定める。

【0041】二次処理(修正加工)ではMだけの進入加工を行うが、加工終了後、更に計測用の工具を自動的に切り替えて計測を行う。厚さの許容値の範囲内に入らなれば、作業完了となる。これらの工程図を図11に示す。

【0042】図12は金型表面処理に二次処理(修正加工)を行った例である。金型はその形状精度を ± 0.01 mm程度に保つ必要がある場合が多い。図4からもわかるように、圧粉体電極を用いた一次処理で得られる表面層の厚さは数分内の放電加工で数 $10\mu\text{m}$ の厚さに達する。そのため形状精度を $\pm 0.01\text{mm}$ ($\pm 10\mu\text{m}$)に保つためには二次処理を必要とする場合がある。図12中、(1)は通常の放電加工用電極(Cu)を用いて放電加工により金型形状を加工した状態を示し、(2)は電極を一次処理用の圧粉体電極(Ti:Fe=50:50(wt%))に取り替えて一次処理の放電処理により表面層を形成した状態を示し、(3)は再び電極を通常の放電加工用電極に取り替えて $\pm 0.01\text{mm}$ の加工精度に二次処理(修正加工)により仕上げ加工した状態を示している。

【0043】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、数 $10\mu\text{m}$ の厚みの成膜速度が速く、高い密着性を持ち、必要にして充分な硬度を持ち、母材に熱影響による寸法変化を与えず、また表面層にクラック等を生じない表面硬化処理を行うことができる。また真空層や防塵装置も必要とせず、本来、作業性が良く、また自動化も容易である。金型、エンジン用部品等々の表面硬化処理として好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】液中放電による表面処理装置の概略を示す説明図である。

【図2】図1の表面処理装置における表面層の厚さ計測手段を説明する図である。

【図3】実施例で得られた表面層のX線回折図形である。

【図4】パルス幅 τp と表面層の厚さh及び表面層中の炭化物TiCの体積率との関係を示す図である。

【図5】表面層中の炭化物TiCの体積率に及ぼす加工時間 t_w 及びTi粒度の影響を示す図である。

【図6】放電処理を連続的に行った場合と断続的に行った場合の表面層中のTiCの体積率を加工液の噴流圧力Piの大小による関係を示す図である。

【図7】表面層厚さhに対する加工液の噴流圧力Piの及ぼす影響を示す図である。

【図8】表面層断面の元素分布を示す図である。

【図9】表面層の硬度分布を示す図である。

【図10】二次処理用の装置の概略を示す説明図である。

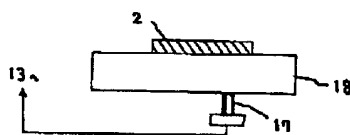
【図11】通じようの放電加工による形状加工、一次処理、二次処理の工程図である。

【図12】(a)~(c)は金型表面処理に二次処理を適用した場合の各工程の説明図である。

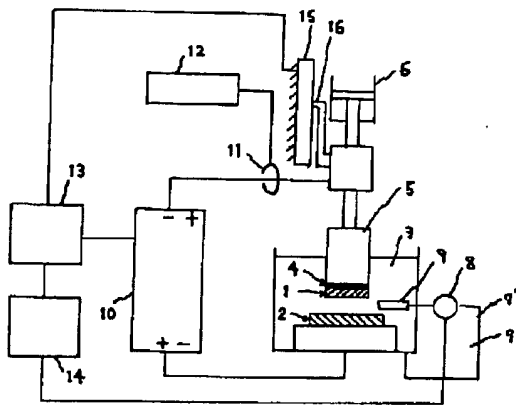
【符号の説明】

- 1 圧粉体電極(一次処理用)
- 2 被処理材料表面
- 3 加工液
- 3' 加工槽
- 4 導電性接着剤
- 5 金属棒
- 6 放電極間のサーボ機構
- 7 加工液
- 7' 加工液循環タンク
- 8 加工液送給ポンプ
- 9 エゼクター
- 10 放電加工用電極
- 11 放電電流検出用カーレントトランス
- 12 放電電流電圧観測用シンクロスコープ
- 13 放電電気条件プログラム装置
- 14 加工液吐出量プログラム装置
- 15 Z軸スケール
- 16 主軸側の進度位置を示す指針
- 17 超音波厚み計
- 18 母材
- 19 電極交換機構
- 20 テーブル移動機構

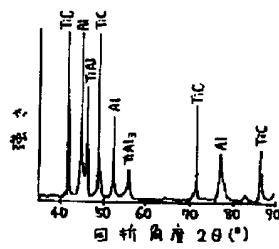
【図2】



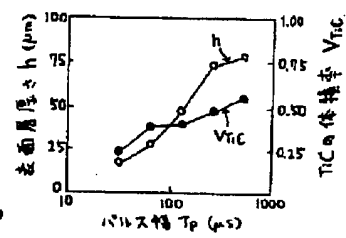
【図1】



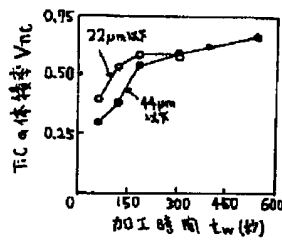
【図3】



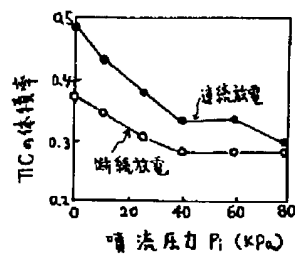
【図4】



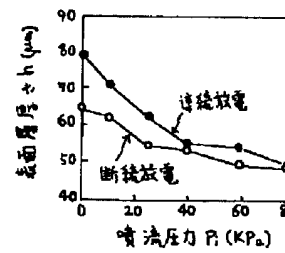
【図5】



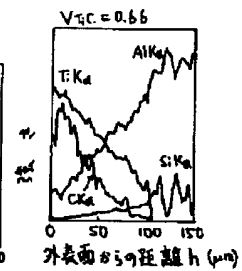
【図6】



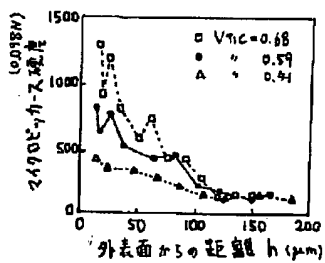
【図7】



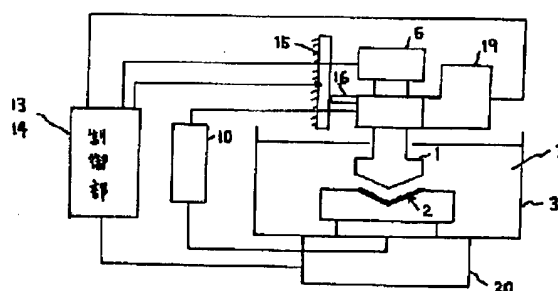
【図8】



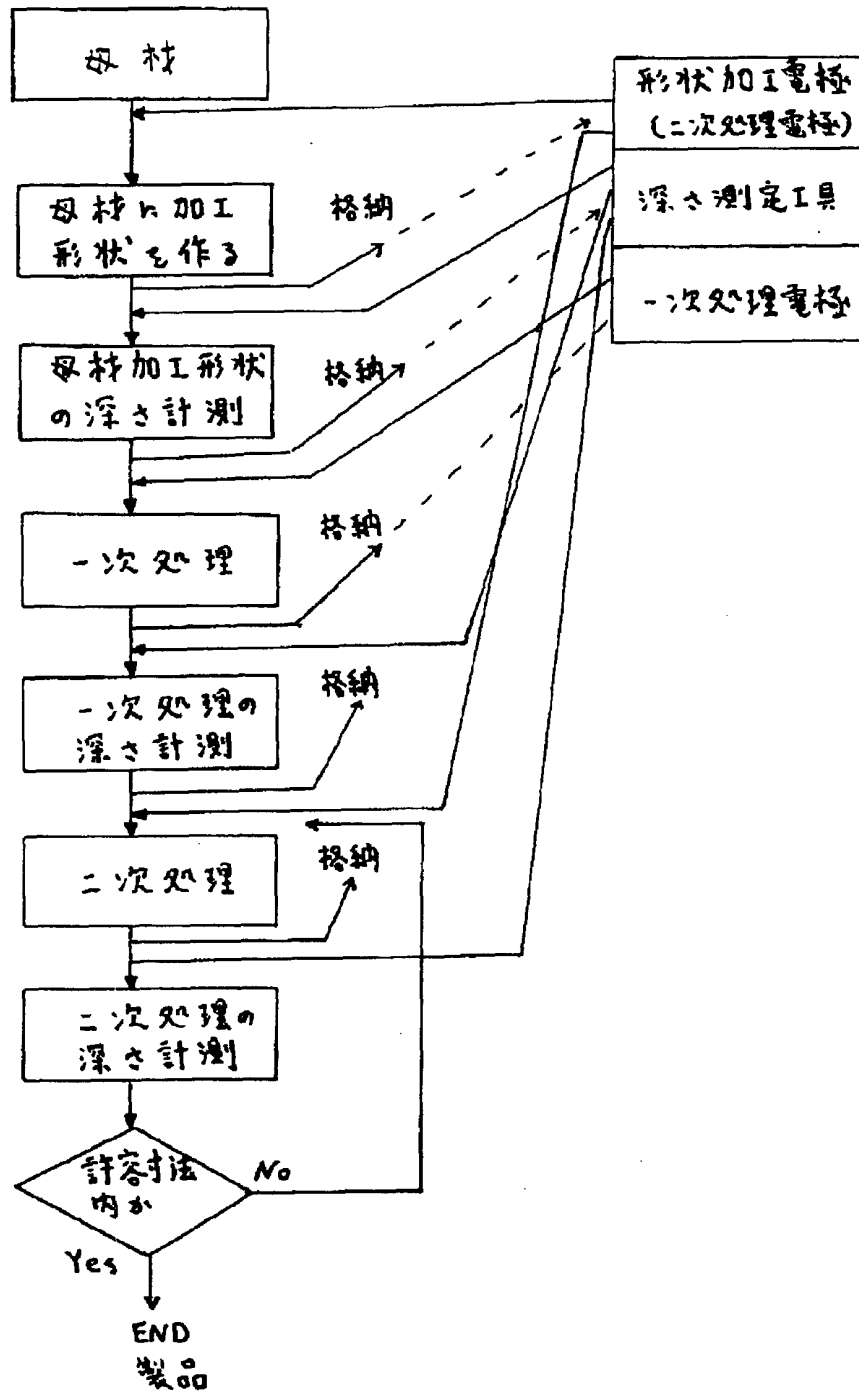
【図9】



【図10】



【図11】



【図12】

